Kondensation von Phtalimid mit Phenylmethylpyrazolon.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur

Alexander László

aus

Túrócz-Szt-Márton (Ungarn).

Referent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Würzburg.
Buchdruckerei Franz Staudenraus
1911.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0078

Meinen lieben Eltern!

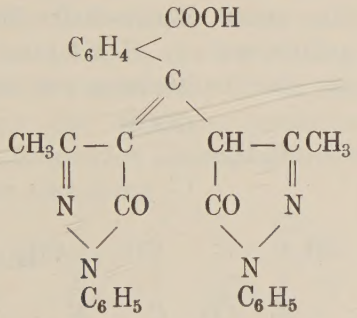
Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Andreas Lipp für das mir bewiesene grosse Entgegenkommen, wie auch Herrn Professor Dr. Georg Rohde, auf dessen Anregung diese Arbeit entstand und der mir in liebenswürdigster Weise seine reichen Erfahrungen zuteil werden liess, bestens zu danken.

Einleitung.

Ein zuerst von Knorr[1]) beobachteter Vorgang, der von M. Bauer[2]) näher untersucht wurde, ist die Bildung eines roten Körpers bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid, auf Phenylmethylpyrazolon.

Die Substanz wird nach M. Bauer[3]) am besten erhalten, wenn man 3 Mol. Phtalsäureanhydrid und 2 Mol. Phenylmethylpyrazolon bei 120° C zusammenschmilzt (Temperatur im Ölbade gemessen). Es ist eine Säure, die nach M. Bauer[4]) die Konstitution:

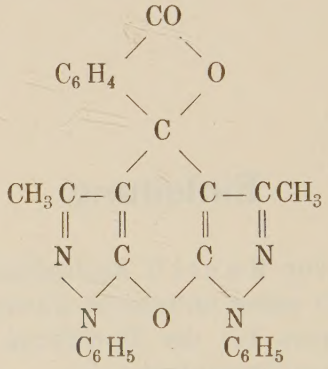


hat und von ihm S_1 benannt wurde.

Wird S_1 der Einwirkung wasserabspaltender Mittel unterworfen z. B. der Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter Zusatz eines Tropfens konz. H_2SO_4, so entsteht ein

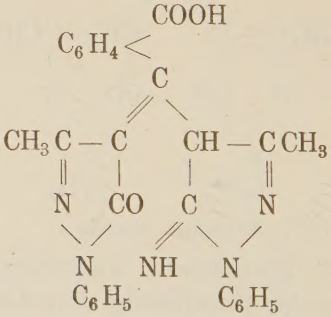
[1]) L. Knorr Ann. 238. 157, (1887).
[2]) M. Bauer, Dissert. 1904, München, Techn. Hochsch.
[3]) M. Bauer, Dissert. S. 14.
[4]) Bauer, Dissert. S. 19.

farbloses Produkt (S_{III})[1]), das nach Müller[2]) 1 Mol. Wasser weniger enthält, als S_I und seinen Eigenschaften zufolge als die Verbindung:



anzusprechen ist.

In der Absicht, den Brückensauerstoff dieses Körpers durch die Iminogruppe zu ersetzen, liess H. Müller[3]) auf denselben alkoholisches Ammoniak einwirken, erhielt aber nicht die erwartete Substanz, sondern einen Körper, der die Bestandteile von 1 Mol. Wasser mehr enthielt, im Gegensatz zu S_{III} saure Eigenschaft besass und wie S_I intensiv rot gefärbt war. — H. Müller hat den neuen Körper (R_I)[4]) als eine Verbindung von der Konstitution:

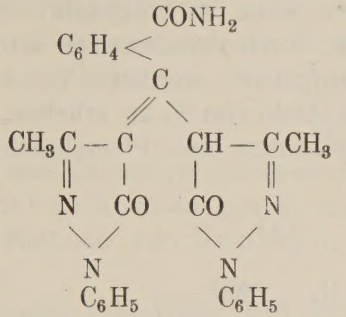


aufgefasst, eine Annahme, die gegenwärtig durch eine

[1]) Bauer, Dissert. S. 27.
[2]) H. Müller, Dissert. S. 15.
[3]) H. Müller, Dissert. S. 17.
[4]) H. Müller, Dissert. S. 18—22.

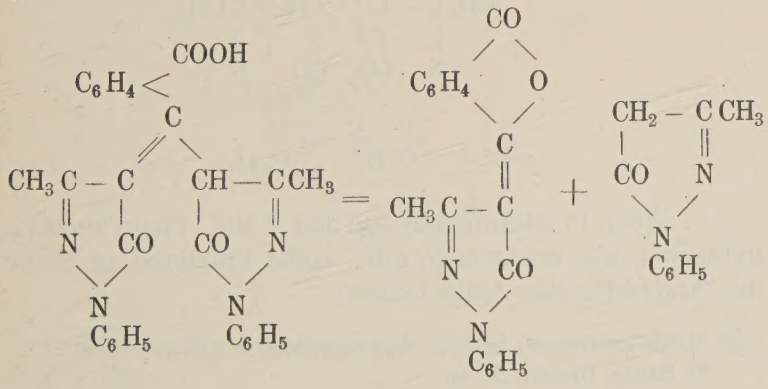
neuerdings von J. Ederer im hiesigen Laboratorium ausgeführte Synthese von R_I als bewiesen angesehen werden darf.

Bevor diese Synthese vorlag, bestand jedoch die Möglichkeit R_I auch als eine Verbindung von der Konstitution:

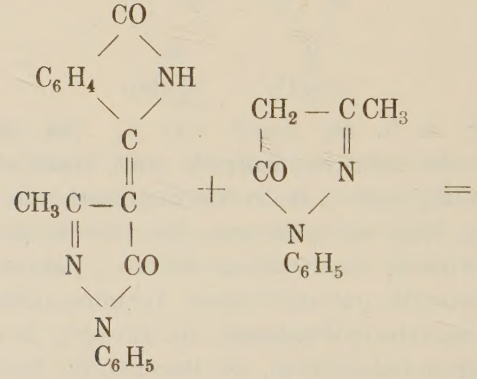


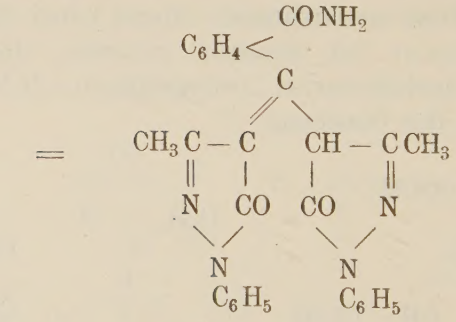
aufzufassen, d. h. als Amid von S_I. Da nämlich der Methylester des letzteren Körpers noch stark saure Eigenschaften besitzt, sich z. B. in Natriumbicarbonat unter CO_2-Entwicklung löst, so wird man das Gleiche auch für das Säureamid von S_I voraussetzen dürfen. Ferner würde die rote Farbe von R_I gut mit dieser Annahme stimmen. Auf Anregung des Herrn Professor Dr. Georg Rohde habe ich es daher unternommen, die Darstellung dieses Amides auf andere Weise zu versuchen. Hierzu boten sich 3 Wege:

1. M. Bauer hat seinerzeit gefunden, dass S_I beim Erhitzen mit hochsiedenden Lösungsmitteln z. B. Nitrobenzol, partiell nach der Gleichung:



gespalten wird[1]). Die neben Phenylmethylpyrazolon bei dieser Spaltung entstehende Verbindung ist eine indifferente, dunkelrot gefärbte Substanz, die M. Bauer als S_{II} bezeichnet hat[2]). Wie sich nun S_I in der angegebenen Weise spalten lässt, so kann es umgekehrt unter gleichen Bedingungen bezw. durch Verschmelzen seiner Komponenten auch wieder aufgebaut werden. Es bestand also die Möglichkeit, das Amid von S_I zu erhalten, indem man statt S_{II} das Imid desselben mit Phenylmethylpyrazolon verschmolz:

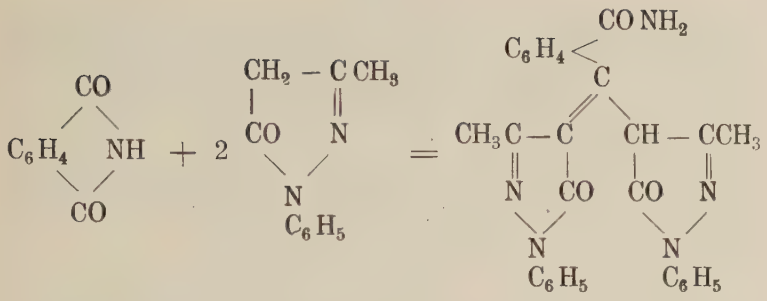




2. Wenn Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Phenylmethylpyrazolon, wie erwähnt, S_I gibt, sollte Phtalimid an Stelle des Anhydrids das Amid liefern:

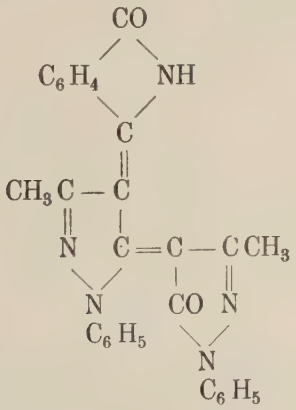
---

[1]) Bauer, Dissert. 36—37. Vgl. auch Müller, Dissert. S. 8.
[2]) Bauer, Dissert. S. 34.



Der 3. Weg endlich bestand in der direkten Darstellung des Amids, durch Verschmelzen von S_I mit Carbamid nach der bewährten Methode von Dunlap[1]) zur Darstellung von Säureimiden.

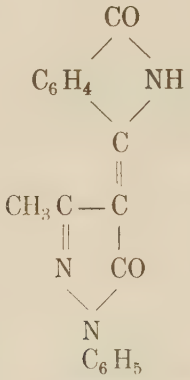
Ich beschritt alle drei Wege und kam jedesmal zu demselben Produkt, das aber nach seiner empirischen Zusammensetzung und auch nach seinen Eigenschaften, das erwartete Amid von S_I nicht sein kann. Leider konnte es trotz seiner brillanten Kristallisationsfähigkeit, seiner genau bekannten Zusammensetzung und verschiedener daraus erhaltener z. T. bekannter Verbindungen in seiner Konstitution nicht sicher erkannt werden. Die grösste Wahrscheinlichkeit hat vorläufig die Annahme, dass der Verbindung die Formel:



[1]) Dunlap: Chem. Zentr. Blatt 1897 IX. 2; Am. Chem. J. 18, 382; C. 96 I. 1166.

zukommt, der — wie die späteren Ausführungen zeigen werden —, sowohl die Analysenzahlen wie auch die Eigenschaften und die daraus erhaltenen Spaltprodukte am besten entsprechen.

Um den ersten der erwähnten drei Wege beschreiten zu können, musste ich das bisher unbekannte Imid von S_{II}, also die Verbindung:



darstellen und näher charakterisieren und konnte dabei gleichzeitig eine zweite Bildungsweise von S_{II}, die ebenfalls schon M. Bauer erwähnt[1]), so ausgestalten, dass ich dabei Ausbeuten bis zu 90% erhielt.

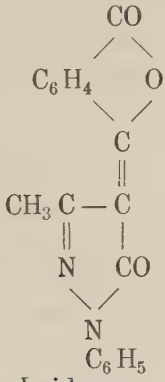
[1]) Bauer, Dissert. S. 32.

Versuche zur Darstellung des Säureamides von S_I.

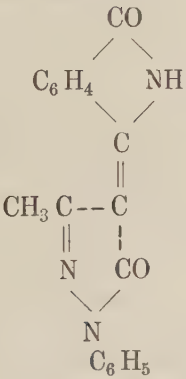
I.

Kondensation des Imides von S_{II} mit Phenylmethylpyrazolon (1-3-5).

S_{II} ist, wie bereits erwähnt[1]), ein von M. Bauer durch Abspaltung eines Mol. Phenylmethylpyrazolon aus S_I erhaltener Körper von der Konstitution:



Das entsprechende Imid:



erhielt ich durch Zusammenschmelzen von S_{II} mit Carbamid. Es ist ein in sehr guter Ausbeute entstehender rotbrauner Körper, der in schön ausgebildeten Nadeln vom F. p. 221°

[1]) Siehe Seite 10.

kristallisiert, die von S_{II} durchaus verschieden sich verhielten und schon durch ihre dunklere Farbe zu unterscheiden waren (Näheres siehe später).

Die Kondensation mit Phenylmethylpyrazolon führte ich wie folgt aus:

4 g des Imides vermengte ich mit 4,6 g gut pulverisiertem Phenylmethylpyrazolon (theor. 2,28 g) und erhitzte das gelbrote Gemisch in einem weiten Reagensrohr allmählich im Ölbade. Das Gemisch fängt stellenweise schon bei 111° C, eigentlich jedoch erst bei dem F. p. des Phenylmethylpyrazolons (127° C) an den Seiten zu schmelzen an, dabei zog sich die Substanz nach der Mitte zu. Mit dem Glasstab an die Wandung gedrückt, schmilzt die Masse allmählich und wird bei Erreichung einer Temperatur von 146°–148° C ganz dünnflüssig. Dies hängt übrigens von der verwendeten Menge Phenylmethylpyrazolon ab, denn in einem Fall, in welchem ich weniger von diesem Körper verwendete, war bei derselben Temperatur nur erst Erweichung eingetreten. Mit dem Fortschreiten des Erhitzens wird die Farbe immer dunkler und ist im Verlauf einer Stunde fast braunschwarz geworden. Gleichzeitig wird wider Erwarten[1]) die Schmelze allmählich alkaliunlöslich. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis die immer schwerer zu rührende Schmelze ganz zäh war. Dies erreichte ich im Verlaufe von 2–2½ Stunden. Um die feste dunkelbraune Masse besser herauszubekommen, zerbrach ich das Probeglas und erhitzte anfänglich die zerkleinerte Substanz, die schon durch ihr Aussehen ihre kristallinische Struktur anzeigte, mit alkalischem Wasser, worin sich ein kleiner Teil mit grünlich dunkelbrauner Farbe löste, die nach einigen Stunden rubinrot wurde. Später fand ich, dass es vorteilhafter ist, wenn man die Masse direkt mit Pyridin behandelt. Pyridin löst sowohl das Phenylmethylpyrazolon wie das unveränderte Imid und ist ein ausgezeichnetes Kristallisationsmittel für das entstandene Produkt. Bei seiner Anwendung erspart man das

[1]) Vgl. S. 9.

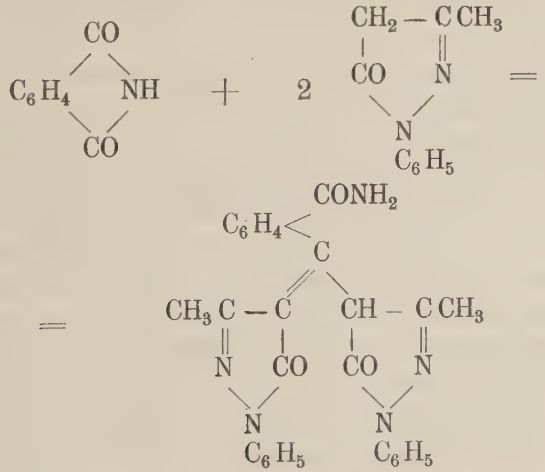
langwierige Auskochen mit alkalisiertem Wasser, das auf die Substanz schädlich einwirkt, denn ich erkannte bald, dass dieselbe beim Kochen mit verd. Alkali langsam verwandelt wird und in Lösung geht.

Das erhaltene Reaktionsprodukt besass eine blauschwarze Farbe und bestand unter dem Mikroskope betrachtet schon als Rohprodukt aus sehr schön ausgebildeten Nadeln vom F. p. 276°–278°. Da es im Gegensatz zum Ester von S_1 in verd. Alkalien unlöslich ist, konnte es das erwartete Säureamid nicht sein. Wie ich alsbald fand, entsteht es auch, wenn man versucht, das Säureamid von S_1 durch Kondensation von Phtalimid und Phenylmethylpyrazolon darzustellen. Da diese Bildungsweise sehr glatt erfolgt und Phtalimid ein billiger Körper ist, so kann man auf diese Weise die Substanz in beliebiger Menge erhalten.

II.

Kondensation von Phtalimid mit Phenylmethylpyrazolon (1-3-5).

Da hierbei die Gewinnung des Säureamides von S_1 beabsichtigt war, so wurden auf ein Mol. Phtalimid zwei Mol. Phenylmethylpyrazolon in Anwendung gebracht:



Auf Grund eines Vorversuchs nahm ich auf 10 g Phtalimid die ca. $2\,^1/_2$ fache theoretische Menge Phenylmethylpyrazolon, also 55 g statt 23,7 g. Durch diesen Überschuss suchte ich das Schmelzen des Gemisches zu erleichtern (Phtalimid schmilzt erst bei 238°). Die zwei fein zerriebenen und gut vermengten Körper erhitzte ich in einem Erlenmeyer Kolben im Ölbade. Bei 130° (Temperatur im Bad gemessen) färbt sich die graugelbe Masse stellenweise rot, indem sie etwas lockerer wird; das zuerst schmelzende Phenylmethylpyrazolon löst beim Umrühren mit einem dünnen Glasstabe die darin suspendierten Phtalimidteilchen und das Gemisch wird bei Erreichung einer Temperatur von etwa 150°– 155° in kurzer Zeit zu einer dünnflüssigen, hellroten Schmelze. Wie man sich an einer herausgenommenen Probe überzeugen kann, hat aber in diesem Zeitpunkt noch kaum eine Reaktion stattgefunden. Setzt man das Erhitzen auf 150°—155° weiter fort, so wird nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden die Masse etwas dicker, an dem oberen kalten Teile des Kolbens setzt sich Phtalimid ab und NH_3-Entwicklung wird wahrnehmbar. Im weiteren Verlaufe wird die immer dicker werdende Schmelze ganz zäh und dunkelbraun und bildet schliesslich einen kristallinischen Kuchen von eigentümlichem Geruch. Die Reaktion ist wie die vorige in $2-2\,^1/_2$ Stunden beendet. Die Schmelze, die beim Erkalten eine äusserst feste, nicht leicht zu zerkleinernde, einheitlich aussehende Masse bildet, befreite ich wieder durch Zerbrechen des Erhitzungsgefässes und zerkleinerte sie im Mörser.

Um das überschüssige Phtalimid und etwa unverändert gebliebenes Phenylmethylpyrazolon zu entfernen, kochte ich die Schmelze mit je 250 ccm Alkohol bis zur Erschöpfung aus. Der Rückstand ist unter dem Mikroskope betrachtet ein einheitlicher blauschwarzer Körper aus schönen lanzenförmigen Kristallen. F. p. 278°– 279°. Alle noch später zu beschreibenden Eigenschaften weisen darauf hin, dass er mit dem aus dem oben erwähnten Imid und Phenylmethylpyrazolon erhaltenen Körper identisch ist.

Als letzten Versuch, das Amid zu erhalten, erhitzte ich daher nunmehr S_I mit Carbamid.

III.

Verschmelzung von S_I mit Carbamid.

Erhitzt man S_I (angewendet wurden 10 g) mit überschüssigem Carbamid (5 g statt theor. 1,3 g), so nimmt das anfangs gelbrote Gemisch allmählich dunklere Farbe an, schmilzt dann wie in den vorhergehenden Fällen und wird schliesslich zäh. Das Endprodukt ist im Unterschiede von den bisherigen Körpern bronzefarbig. Nach der Entfernung des Carbamids und des Ammoniumsalzes des unveränderten S_I mit heissem Wasser erhielt ich 8 g eines bronzefarbigen Körpers vom F. p. 206°—208°, der sich jedoch beim fraktioniertem Auskochen mit je 300—400 ccm Alkohol am Rückflusskühler bald als Gemisch verriet, bestehend aus 4,8 g eines in Alkohol schwer löslichen roten Produktes und 1,6 g eines braunen fast unlöslichen Körpers. Ersterer schied sich aus den ersten Auskochungen in grossen, orangeroten Nadeln ab, die aus Eisessig oder Pyridin kristallisiert den F. p. 221° zeigten und durch ihr Verhalten gegenüber alkoholischem Natron und wässerigem Alkali und anderen später beschriebenen Eigenschaften leicht als Imid von S_{II} identifiziert werden konnten.

Den zweiten Körper, der, wie wir sahen, noch in beträchtlicher Menge zurückgeblieben war, konnte ich ganz rein erhalten, indem ich die Auskochung mit Alkohol so lange fortsetzte, bis die ursprünglich roten Filtrate grünlichen Lösungen Platz machten. Daraus fiel dann eine Substanz, die sich durch ihre braunen haarförmigen Kristalle und den hohen F. p. 278° wesentlich von dem ersteren Körper unterschied. Ihre Menge war wegen der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit des Körpers in Alkohol ganz minimal.

Die ungelöst gebliebene Substanz war zweifellos wiederum der früher schon statt des Amides von S_1 erhaltene Körper. Das Amid war also auf keinem der drei Wege erhalten worden. Da hiermit die Möglichkeiten, dasselbe darzustellen, erschöpft waren, wandte ich mich der Untersuchung des statt dessen gewonnenen Körpers zu, und zwar umso lieber, als die Eigenschaften desselben sich sehr interessant zeigten.

Kondensationsprodukt vom F. p. 278°.

Da der auf den beschriebenen 3 Wegen erhaltene Körper am vorteilhaftesten aus Phtalimid zu gewinnen ist, verwendete ich nunmehr ausschliesslich diese Methode.

Lösungsversuche ergaben, dass die Verbindung ausser in Alkohol auch in Äther, Aceton und Essigäther so gut wie unlöslich ist, kalt wenig löslich in Chloroform, besser in Pyridin, heiss, ausserdem in Benzol und Eisessig. In allen diesen Fällen bekam ich eine grünbraune Lösung. Die Kristallisationsverhältnisse waren günstige. Die Lösung in Eisessig setzt zweierlei Formen ab, haarförmige feine Nadeln, die einzeln stehen, und eisblumenartig gelagerte flache, grobe Nadeln, die den ersteren gegenüber im Überschuss sind. Aus Chloroform werden die Kristalle ebenfalls in zweierlei Ausbildungsformen erhalten, nämlich in langen, gekrümmten, verwirrt liegenden Haaren und daneben, wenn auch nur vereinzelt, in Warzen aus langen, starren Nadeln. Dass die beiden Formen demselben Körper zugehören, folgt aus der Tatsache, dass die haarförmigen Kristalle für sich kristallisiert, wiederum beide Formen gaben. Ferner ist der F. p. des Gemenges derselbe, wie der der haarförmigen Kristalle allein.

Nach vielen Versuchen fand ich als günstigstes Kristallisationsmittel Pyridin. Die aus der dunklen, fast undurchsichtigen Lösung in diesem Mittel sich abscheidenden Kristalle bestehen unter dem Mikroskope gesehen, aus braunviolett durchscheinenden, sternförmig angeordneten Nadeln und Büscheln von lanzenförmigen Kristallen. Die letzteren sind ebenfalls nur Ausbildungsformen. Der F. p. änderte sich kaum, sondern blieb fast derselbe wie der des Rohproduktes (278°—279°).

Die Substanz, die ich der Kürze halber B_k (Blauer Körper) nennen werde, wird durch verd. Säuren und Basen

in der Kälte und bei kurzem Erhitzen nicht merklich angegriffen. Konz. H_2SO_4 gibt eine rote Lösung. Mit konz. Alkalien erhitzt, wird er nach längerer Zeit unter Verschwinden der Kristalle verändert, Ammoniak entweicht und aus der bald mehr rötlich, bald mehr grünlich gefärbten Lösung fällt mit Säure ein gelblichweisser Körper.

Das indifferente Verhalten gegenüber wässerigen Alkalien in der Kälte ändert sich sogleich, wenn man B_k mit alkoholischem Alkali in der Kälte versetzt. Eine intensiv blaue Lösung ist das auffallende Resultat, das auch dann eintritt, wenn man statt des Alkohols Äther, und statt der Kali- oder Natronlauge Ammoniak oder Piperidin anwendet. Aus der blauen alkoholisch-alkalischen Lösung fällt HCl eine dunkelbraune Substanz aus, die jetzt auch in wässerigem Alkali mit tiefblauer Farbe glatt löslich ist. Der Körper hat nur schwach saure Eigenschaften, da er schon mit CO_2 aus der alkalischen Lösung gefällt werden kann. F. p. roh ca. 267°.

Zahlreiche Versuche, den letzteren Körper als solchen kristallisiert zu erhalten, misslangen. Immer bekam ich wieder B_k zurück. Zweifellos steht das Produkt, das seiner ungünstigen Eigenschaften wegen vorläufig nicht näher untersucht wurde, B_k noch sehr nahe.

Zur Reindarstellung von B_k für die Analyse kristallisierte ich das Produkt aus Pyridin. Die sammetartigen, verfilzten Kristallnadeln, die bisweilen einen grünlichen Oberflächenschimmer aufweisen, kochte ich wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol aus, wobei ich jedesmal absaugte; die ausgekochte Substanz trocknete ich schliesslich im Toluolbad bei 105°—110° bis zur Konstanz. Da die Kristalle unter dem Mikroskope schon im Rohprodukt dieselbe Beschaffenheit zeigten und denselben F. p. besassen wie der umkristallisierte Körper, machte ich auch vom ersteren eine Stickstoffbestimmung. Ebenso führte ich vorsichtshalber eine Elementaranalyse mit einem aus dem Imid von S_{II} gewonnenen Präparat aus.

Die Analysen der äusserst schwer verbrennlichen Substanz gaben folgende Zahlen:

1. 0,1432 g Substanz gaben mit CuO verbrannt 20,6 ccm feuchten Stickstoff. Temp. = 18,5° C, Barometerstand = 711 mm.

2. 0,1516 g Substanz gaben 21,5 ccm feuchten Stickstoff. Temp. = 19,5° C, Barometerstand = 717 mm.

3. 0,123 g Substanz gaben 17,2 ccm feuchten Stickstoff. Temp. = 20° C, Barometerstand 718 mm.

4. 0,1587 g Substanz gaben 22,6 ccm feuchten Stickstoff. Temp. = 21° C, Barometerstand 719 mm.

5. 0,1730 g Substanz gaben mit CuO im O-Strom verbrannt 0,4659 g CO_2 und 0,0852 g H_2O.

6. 0,1906 g Subst. gaben 0,5124 g CO_2 und 0,0958 g H_2O.

7. 0,1798 g Subst. gaben 0,4832 g CO_2 und 0,0887 g H_2O.

8. 0,1677 g Subst. gaben 0,4506 g CO_2 und 0,0795 g H_2O.

9. 0,1971 g Subst. gaben 0,5286 g CO_2 und 0,0922 g H_2O.

10. 0,2063 g Subst. gaben 0,5509 g CO_2 und 0,1033 g H_2O.

11. 0,1936 g Subst. gaben 0,5132 g CO_2 und 0,0854 g H_2O.

Übersicht der Ergebnisse:

No.	C %	H %	N %	Bemerkungen
1.	—	—	15,41	Aus dem Imid von SII
2.	—	—	15,31	Aus Phtalimid
3.	—	—	15,02	Aus Phtalimid
4.	—	—	15,30	Rohprodukt aus Phtalimid
5.	73,44	5,49	—	Aus dem Imid von SII
6.	73,32	5,58	—	Aus Phtalimid
7.	73,29	5,48	—	
8.	73,28	5,28	—	
9.	73,13	5,20	—	
10.	72,83	5,60	—	Von einem Kandidaten verbrannt
11.	72,30	4,90	—	

Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichtes scheiterten an der schweren Löslichkeit und an der dunklen, fast schwarzen Farbe der Lösungen, die wegen ihrer Undurchsichtigkeit nicht mit Sicherheit erkennen lassen, ob vollständige Lösung stattgefunden hatte.

Bevor ich auf die aus den Analysen zu folgernden Möglichkeiten eingehe, will ich zuerst die aus B_k entstandene Aufspaltungssäure und deren Umwandlungen besprechen, um dann unter Zuhilfenahme aller mir zur Verfügung stehenden Ergebnisse die Konstitution zu erörtern.

Aufspaltung von B_k durch konz. wässerige Alkalien.

Wie schon erwähnt wurde, wird B_k bei längerem Kochen mit konzentriertem Alkali unter intensiver Ammoniakentwicklung gelöst. Mit Säure fällt aus der meist nur noch schwach gefärbten Lösung ein gelblichweisser flockiger Niederschlag, der eine Säure darstellt.

Die Konzentration des Alkalis spielt bei dem Vorgang eine wesentliche Rolle. Bei zu starker Verdünnung ist die Einwirkung des Alkalis resp. die Aufspaltung sehr unvollkommen. Zu stark konz. Alkali bewirkt, dass die grösste Menge des Körpers in eine am Boden des Kolbens sich absetzende dunkelblaue Substanz von schmieriger Beschaffenheit übergeht, die in verd. Alkalien mit blauvioletter Farbe löslich ist und daher durch Verdünnen in Lösung gebracht werden kann. Es ist ein Körper, der grösstenteils aus Aufspaltungssäure von B_k besteht und später noch näher behandelt wird.

Nach einer grösseren Zahl von Versuchen fand ich für die Aufspaltung eine Kalilauge am günstigsten, die nicht mehr wie 30—35% KOH enthielt. 10 g[1]) B_k wurden mit 200 g Kalilauge vom Sp. G. 1,285, (also 29,8%) in einem

[1]) Es ist nach meinen Erfahrungen viel günstiger, bei Verarbeitung einer grösseren Menge diese in Portionen, bis zu etwa 10 g anzusetzen.

Literkolben auf dem Drahtnetz am Rückflusskühler erhitzt. Schon nach kurzer Zeit wird die Suspension, die die Lauge mit den herumschwimmenden Kristallen bildet, (stellenweise) blau und allmählich geht die ganze Menge mit blauer Farbe in Lösung. Im weiteren Verlaufe ändert sich die Farbe der Flüssigkeit langsam zu rötlich-violett und lebhafte Ammoniakentwicklung setzt ein. Bei der angegebenen Menge ist die NH_3-Entwicklung in ca. einer Stunde in der Hauptsache beendet. Trotzdem wurde noch weiter erhitzt, da die Flüssigkeit zu dieser Zeit noch nicht genügend entfärbt ist. Beim weiteren Kochen wird die Flüssigkeit zusehends grüner; es schwimmen dann grünliche in der Sonne glitzernde, durchsichtige Kriställchen herum und daneben noch etwas unveränderte Substanz. Schliesslich ist, — nach etwa 6—8 Stunden —, die Flüssigkeit fast entfärbt und besitzt nur noch einen grünen oder roten Ton.

Die stark alkalische Flüssigkeit wird nun auf 500 ccm verdünnt, damit durch Ausfällen der gebildeten Säure nicht zu viel anorganische Substanz mitgefällt wird und die Lösung von Kieselsäure bezw. Silikaten[1]), die durch etwas noch übrig gebliebenes B_k blau gefärbt ist, abfiltriert. Man bekommt so eine je nach der Menge des aufgespaltenen Körpers mehr oder weniger gefärbte, grünliche oder rötliche Lösung. Die oben erwähnten grünen Kriställchen gehen beim Verdünnen der kalischen Reaktionsflüssigkeit in Lösung; sie sind daher offenbar ein in der konzentrierten Kalilauge unlösliches Kalisalz.

Die gebildete Säure fällt beim Übersättigen ihrer kalischen Lösung mit Salzsäure als ein äusserst voluminöser weisser Niederschlag von einem ins Violette spielenden Ton. Er wird mittels einer Filtriernutsche abgesaugt und zur Entfernung der anorg. Substanz mit heissem Wasser ausgewaschen, wodurch die anfänglich schmierige Beschaffenheit eine mehr sandige wird. Das Filtrat ist schwach gelb gefärbt. Die Säure wird in sehr guter Ausbeute erhalten. Auf dem Tonteller getrocknet betrug ihre Menge 7 g,

[1]) Aus dem Kolben stammend.

wovon etwa 0,2 g anorg. Produkt war. Die schwach violette Farbe der Rohsäure kann durch Kochen der alkalischen Lösung mit Knochenkohle leicht beseitigt werden.

Die Rohsäure ist im Überschuss der HCl etwas löslich, fällt jedoch mit wenig H_2O wieder aus, sie ist daher auch eine schwache Base. Feucht verändert sie sich allmählich, indem sie eine rote Farbe annimmt, auf dem Tonteller jedoch behält sie ihre Farbe. F. p. 115° - 120° unter Rotfärbung und Aufsteigung der Schmelzflüssigkeit. In alkoholischen und wässerigen Alkalien sowie Alkalicarbonaten ist die Säure mit gelblicher Farbe schon in der Kälte spielend löslich und fällt mit HCl wieder aus; mit Kohlensäure dagegen nicht, womit übereinstimmt, dass sie auch in Natriumbicarbonat, wenn auch etwas schwieriger, löslich ist. Konz. HCl und konz. H_2SO_4 löst sie kalt sehr schwer, besser beim Erhitzen. Die Lösung ist im Gegensatz zu den übrigen Lösungen farblos.

Kristallisationsversuche machten anfänglich viele Schwierigkeiten. Leicht lösen Chloroform, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer Ligroïn, sämtlich mit rotgelber Farbe. Die daraus zur Abscheidung kommende Säure zeigte jedoch keine Anzeichen von Kristallisation.

Bessere Resultate erzielte ich mit Benzol oder Äther. In denselben ist zwar die Rohsäure zunächt schwer löslich; (wahrscheinlich infolge von Verunreinigungen) doch schon nach der I. bezw. II. Kristallisation erwiesen sie sich als gute Lösungs- und Kristallisationsmittel.

Die anfängliche schwere Löslichkeit liess den Gebrauch eines Soxhlet-Apparates nützlich erscheinen. Es wird dadurch mit verhältnismässig wenig Lösungsmittel eine fast vollständige Lösung erzielt.

Bei Anwendung von Äther ist die angesammelte Lösung rotgelb, wird jedoch mit Tierkohle gekocht, heller. Ein kleiner im Apparat bleibender Rückstand ist durchwegs anorganisch. Die durch Knochenkohle aufgehellte Ätherlösung setzt zuerst einen gelblich-weissen Körper in kugeligen und unregelmässig geformten Gebilden ab, die

nur höchst mangelhaft eine kristallinische Struktur erkennen lassen. F. p. 125° – 130°. Erst die II. und noch besser die III. Kristallisation führt zu grossen schön ausgebildeten hellgelben rhombischen Kristallen, die schon bei 137° unter teilweiser Rotfärbung sintern und bei 145°—156° unter Aufschäumen zu einer roten Flüssigkeit schmelzen.

Bei Anwendung von Benzol im erwähnten Apparat sind die erhaltenen Kristalle schon nach der II. Kristallisation viel gleichmässiger, wenn auch nicht so gross ausgebildet. Sie stellen Tafeln von schönem Glanz dar, die viel klarer sind, wie die aus Äther erhaltenen. Der F. p. ist derselbe.

Die Eigenschaft der Kristalle, beim Trocknen im Toluolbad (Temp. 105°) zu verwittern und das wechselnde, unscharfe, mit Aufschäumen verbundene Schmelzen erweckte den Verdacht, dass das Produkt Kristallbenzol bezw. Kristalläther enthält. Diese Annahme fand ich auch bestätigt, da beide Präparate beim Erhitzen im Toluolbade einen Gewichtsverlust erlitten. Bei den benzolhaltigen Kristallen betrug derselbe 13,7% und 14,07%, was, unter Zugrundelegung einer Formel $C_{28}H_{22}N_4O_4$ für die Säure, einem Mol. Benzol entspricht.

Gefunden:

1. bei Anwendung von 0,4338 g Säure 0,0610 g Benzolverlust = 14,07%.
2. 0,5080 g Säure = 0,0695 g. Benzolverlust = 13,70%.

Berechnet: = 14,03%.

Die ätherhaltige Säure erlitt einen Gewichtsverlust von 4,4% = $^1/_3$ Mol. Bemerkenswert ist, dass in beiden Fällen die Säure eine Vertiefung ihrer Farbe in Orange erfährt.

Vom Benzol bezw. Äther befreit schmolz die Säure konstant und nunmehr ohne Aufsteigen bei 162°. Die Schmelzflüssigkeit war wiederum rot, diese Verfärbung ist, wie später nachgewiesen werden wird, durch eine Um-

wandlung der Säure in S_1 bedingt. In geringem Grade scheint diese Umwandlung auch schon bei längerem Erhitzen der Säure im Toluolbad zu erfolgen.

Analysen:

1. 0,2583 g Substanz gaben im O-Strom mit CuO verbrannt 0,6882 g CO_2 und 0,1198 g H_2O.

2. 0,2381 g Subst. gaben 0,6340 g CO_2 und 0,1105 g H_2O.

3. 0,1734 g Substanz gaben bei 19,5° C und 717 mm Barometerstand 19,1 ccm feuchten Stickstoff.

4. 0,1712 g Substanz gaben bei 19° C und 717 mm Barometerstand 18,7 ccm feuchten Stickstoff.

No.	C %	H %	N %	Bemerkungen
1.	72,66	5,19	—	Mit CuO verbrannt
2.	72,61	5,14	—	„
3.	—	—	11,84	„
4.	—	—	11,77	„

Wie schon am Anfang dieses Kapitels erwähnt wurde, ist die Aufspaltungssäure auch auf anderem Wege erhalten worden.

Wird die intensiv blaue Lösung, die B_k mit alkoholischem Alkali gibt, für sich gekocht, oder fällt man die darin enthaltene Substanz, die im Gegensatz zu B_k saure Eigenschaften besitzt, zunächst aus und kocht nun diese in verd. wässerig-alkalischer Lösung, so ändert sich die Farbe der Lösungen in einigen Minuten in blau bis rotviolett, ein Farbenwechsel, der nach dem Erkalten der Lösungen noch besser hervortritt. Mit HCl fällt ein violetter Körper, dem sich durch Auskochen mit Benzol im Soxhletschen Extraktionsapparat zwei Körper entziehen lassen, die sich

in schönen, leicht voneinander zu unterscheidenden Kristallen aus der benzolischen Lösung abscheiden. Der eine, der in grösserer Menge auftritt, bildet grosse durchsichtige gelbe Tafeln vom Fp. 146°—156°, ist also die Aufspaltungssäure von B_k. Der zweite bildet vereinzelt auftretende Drusen aus blauschwarzen Nadeln, die teils durch ihre schwerere Löslichkeit, teils durch Abschlämmen leicht von den Tafeln zu trennen sind. Sie lösen sich in konz. H_2SO_4 mit Purpurfarbe; eine nähere Untersuchung war wegen der äusserst geringen Menge nicht durchführbar.

Im wesentlichen ist der ursprünglich aus den alkalischen Lösungen durch HCl ausgefällte violette Niederschlag wohl identisch mit dem Säuregemisch, welches der bei der Aufspaltung von Bk mit zu konzentriertem Alkali ausfallenden schmierigen, blauschwarzen Substanz, bezw. deren Lösung zu Grunde liegt. (Vgl. S. 22.)

Umwandlungen der Aufspaltungssäure.

a) Bildung von Si.

Feuchte rohe Aufspaltungssäure, die ich zum Trocknen auf dem Wasserbade erhitzte, änderte innerhalb einer Stunde ihre ursprünglich gelblichweisse Farbe in rötlich gelb. Im Soxhletschen-Apparat mit Benzol behandelt, geht die Substanz nunmehr zum grössten Teil viel schwerer in Lösung wie die Aufspaltungssäure. Trotz 20stündigen Extrahierens blieb ein erheblicher Rückstand, (von 8 g ca. 2 g), der in Benzol kaum mehr, in Alkohol jedoch bis auf eine kleine Menge anorg. Substanz mit roter Farbe in Lösung ging.

Sowohl aus der alkoholischen wie aus der Benzollösung bekam ich nach wiederholtem Umkristallisieren eine von der Aufspaltungssäure verschiedene Substanz, die ziegelrot ist und bei 198°—208° schmilzt, daneben in weit kleinerer Menge die gelben Kristalle der Aufspaltungssäure.

Diese Umänderung, die zweifellos durch das längere Erwärmen der feuchten Rohrsäure auf dem Wasserbade

bewirkt war, liess in mir die Frage aufkommen, ob die bei den Schmelzpunktsbestimmungen aus der Aufspaltungssäure entstehende rote Schmelze nicht dasselbe rote Produkt sei. Die Antwort fiel bejahend aus, denn es ergab sich die überraschende Tatsache, dass sowohl der in voriger Weise wie auch durch das Schmelzen der Aufspaltungssäure entstehende rote Körper S_I ist, wie durch seine Kristallform und andere Eigenschaften sicher nachgewiesen werden konnte.

Um die Menge von gebildetem S_I zu bestimmen, führte ich einen quantitativen Versuch aus:

1 g analysenreine, im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Säure fängt, in einem Probeglase im Ölbade erhitzt, je nach der Dicke der Wandung des Gläschens bei 140°—150° unter Rotfärbung teilweise zu schmelzen an. Steigert man die Temperatur bis 180°—185° und hält sie nach dem gänzlichen Schmelzen der Substanz noch ca. $^1/_4$ Stunde auf dieser Höhe, so erhält man eine rote, in der Kälte glasig erstarrende Schmelze, während an der Mündung des Probeglases lange farblose Nadeln sich absetzen, die ihrem Aussehen nach Phtalsäureanhydrid sein können, wegen ihrer geringen Menge jedoch nicht näher charakterisierbar waren.

Erhitzt man die Schmelze mit alkalischem Wasser, so geht sie allmählich mit roter Farbe in Lösung und nur ein minimaler bräunlichweisser Rückstand bleibt zurück, der aus Alkohol, worin er sich mit grünlicher Farbe löst, in kleinen weissen sternförmigen Nädelchen vom F. p. 250° ca. kristallisiert. (Vielleicht unreines S_{III}[1])

Aus der roten alkalischen Lösung fällt HCl ein gelbrotes Produkt, das, mit Wasser wiederholt ausgekocht und dann getrocknet, schon bei 202° schmilzt. Aus Äthylalkohol, worin es nicht leicht löslich ist, kristallisiert es in kurzen derben Prismen und grossen durchsichtigen lanzettförmigen Blättern, die sowohl einzeln wie auch gemischt den F. p. 209°—211° zeigten.

[1]) Vgl. Müller, Dissert. S. 12.

Trotzdem Alkalilöslichkeit, Farbe. F. p. und ferner die charakteristischen Formen der aus Alhohol erhaltenen Kristalle genügende Anhaltspunkte gaben, dass in der Substanz S_I vorliegt, machte ich zur grösseren Sicherheit noch die Reaktion auf S_I [1]. Zu diesem Zweck wurde das zu untersuchende Produkt in Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zusatz eines Tropfens konz. H_2SO_4 erwärmt wobei die Farbe rasch in hellgelb überging. Aus der in Wasser gegossenen Lösung fiel nach Zerstörung des Anhydrids ein gelblichweisser Körper, der aus Alkohol in weissen Nädelchen vom Fp. 261° erhalten wurde.

Da diese Eigenschaft und der gefundene F. p. S_{III} entsprechen, ist kein Zweifel, dass in dem ursprünglichen Umwandlungsprodukt S_I vorliegt. Durch Eindampfen der letzten Mutterlauge von S_I kann ein in Alkohol sehr schwer lösliches gelbes Produkt isoliert werden, das bei 267° ca. schmilzt und höchstwahrscheinlich mit einem Körper identisch ist, der schon früher von Mischilewitsch im hiesigen Laboratorium, sowie später von Luftschitz und Ederer unter verschiedenen Bedingungen erhalten worden ist[2]) und ganz rein bei 274° schmilzt. Die Konstitution desselben ist noch unbekannt.

Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 1 g Aufspaltungssäure 0,930 g bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Rohprodukt (S_I), aus welchem 0,66 g S_I ganz rein kristallisiert erhalten wurden. Dies entspricht 71 % des Rohproduktes. Diese hohe Ausbeute beweist, dass die Aufspaltungssäure bei obigem Versuch zum weitaus grösseren Teile in S_I umgewandelt wird.

b) Bildung von S_{II}.

Wird die Aufspaltungssäure mit Nitrobenzol erwärmt, so geht sie leicht in Lösung und schon nach kurzer Zeit tritt Rotfärbung ein, die immer stärker wird. Mit dem

[1]) Vgl. Müller, Dissert. S. 12.

[2]) Privatmitteilung.

fünffachen Volumen Alkohol versetzt, lässt die Lösung sehr schöne lange Nadeln von tiefroter Farbe ausfallen, die wie S_{II} bei 216°–217° schmelzen und auch in ihrem Aussehen völlig diesem Körper gleichen.

In verdünntem, wässerigem Alkali ist die Substanz ebenfalls wie S_{II} unlöslich. Kocht man dagegen mit stärkerem (etwa 20%) Alkali oder mit alkoholischem Kali, so gibt die Substanz eine farblose Lösung, aus welcher HCl eine farblose Säure vom F. p. 160° fällt, die mit der von Bauer erhaltenen Aufspaltungssäure von S_{II} identisch ist. Somit ist also das erhaltene rote Produkt S_{II}.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Aufspaltungssäure.

Wird Rohsäure mit Essigsäureanhydrid in der Kälte behandelt, so geht sie, wenn auch nicht vollständig, mit gelbroter Farbe in Lösung. Wird die Lösung filtriert und dann entweder für sich oder mit 1 Tropfen konz. H_2SO_4 erhitzt, so fällt schon nach kurzem Kochen ein dichter braunroter Niederschlag, der schon mit blossem Auge deutlich zweierlei Substanzen erkennen lässt. Unter dem Mikroskope gesehen, besteht er aus roten, langen, lanzenförmigen Kristallen und blauschwarzen stäbchenförmigen Nadeln. Die Ersteren sind in Chloroform leicht löslich, die Letzteren dagegen fast gar nicht, es kann daher mittels Chloroform eine annähernd quantitative Trennung herbeigeführt werden.

Aus der Chloroformlösung wird durch Alkohol das nunmehr reine rote Produkt kristallisiert gefällt. Es erweist sich durch seinen F. p. (gef. 216°), seine Unlöslichkeit in wässerigem Alkali und seine Aufspaltbarkeit zu der Bauerschen Säure als S_{II} [1]).

Diese Tatsache, dass aus der Aufspaltungssäure von B_k unter anderem S_{II} entsteht, hätte bei der Beurteilung der Konstitution der Aufspaltungssäure leicht zu einem

[1]) Bauer, Dissert. S. 35, 39.

falschen Schluss führen können, doch zeigte es sich bald, dass obiges Verhalten bloss der Rohsäure zukommt. Aus irgend einem Kristallisationsmittel erhaltene reine Aufspaltungssäure gab mit Essigsäureanhydrid behandelt nur die blauschwarzen Kristalle, ganz frei von S_{II}. Der Verlauf der Reaktion ist dann folgender:

Die mit dem Essigsäureanhydrid versetzte Säure bildet schon kalt, noch besser bei geringem Erwärmen eine rote Lösung, die gekocht schon nach ganz kurzer Zeit dunkler bis braunschwarz wird, worauf dann plötzlich schöne, blauglitzernde, einheitliche Nadeln ausfallen. Dieselben sind in der Farbe B_k ähnlich, können jedoch, unter dem Mikroskope gesehen, nicht leicht mit B_k verwechselt werden. Ihre Ausbildung ist nämlich eine stäbchenförmige, während B_k lanzenförmig zugespitzte Nadeln bildet. Die Mutterlauge gibt in Wasser gegossen denselben Körper und zwar ebenfalls einheitlich. Die von braunviolett bis blauschwarz wechselnde Nuance hängt wohl von der Ausbildung der Kristalle ab. Den F. p. fand ich konstant zu 305—306° wobei sie zu einer gleichfarbigen Flüssigkeit schmelzen Mit dem Spatel zerdrückt, nimmt das Produkt einen metallisch blauschwarzen Glanz an und wird elektrisch. Eisessig, Chloroform, Aceton und Alkohol lösen es fast gar nicht, Essigsäureanhydrid kaum, etwas mehr Benzol, doch auch schwer. Das einzig annehmbare Lösungsmittel, worin es jedoch auch nicht leicht löslich ist, ist Pyridin. Aus der Lösung kristallisieren feine blauschwarze Nädelchen, die auch durch Fällen mit Alkohol erhalten werden können. Alkoholisches oder wässeriges Alkali wirkt weder in der Kälte noch in der Hitze auf den Körper ein.[1]). Konz. H_2SO_4 löst ihn schon in der Kälte, besser beim Erwärmen, auffallender Weise mit gelber Farbe. Verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so fällt daraus ein gelblichweisser Niederschlag, der aus zurückgebildeter Aufspaltungssäure von B_k besteht. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol zeigt die Substanz nämlich die charakteristischen Formen

[1]) Wenigstens nicht bei kurzem Erhitzen.

der Aufspaltungssäure und deren F. p. und konnte mittels Essigsäureanhydrid in das blauschwarze Produkt zurückverwandelt werden. Längeres Erhitzen mit konz. H_2SO_4 bewirkt, dass mit Wasser nunmehr nichts ausfällt.

Die zur Aufklärung ausgeführte Analyse ergab folgende Resultate:

1. 0,2234 g Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,6035 g CO_2 und 0,0916 g H_2O.

2. 0,2038 g Substanz gaben 0,5495 g CO_2 und 0,0816 g H_2O.

3. 0,2107 g Substanz gaben bei 25° C Temperatur und 718 mm Barometerstand 24,6 ccm feuchten Stickstoff.

4. 0,1832 g Substanz gaben bei 24° C Temperatur und 723 mm Barometerstand 21,2 ccm feuchten Stickstoff.

Übersicht der Ergebnisse.

No.	C%	H%	N%	Bemerkungen
1.	73,68	4,58	—	Mit feinem CuO vermengt verbrannt
2.	73,53	4,48	—	„
3.	—	—	12,23	„
4.	—	—	12,26	„

Erörterung der Konstitution von B_k und seiner Umwandlungsprodukte.

Die Möglichkeiten, die für die Konstitution von B_k nach Feststellung seiner empirischen Zusammensetzung, sowie der oben beschriebenen Eigenschaften und Umwandlungen übrig bleiben, sind sehr beschränkt. Insbesondere fällt fort die Deutung als Säureamid von S_I, das, abgesehen von der dafür vorauszusetzenden Löslichkeit in Alkalien

(vgl. Seite 9) entsprechend der empirischen Formel: $C_{28}H_{23}N_5O_3$ folgende prozentische Zusammensetzung hat:

C = 70,59 %
H = 4,62 %
N = 14,70 %

Gefunden für B_k im Mittel:

C = 73,08 %
H = 5,07 %
N = 15,26 %

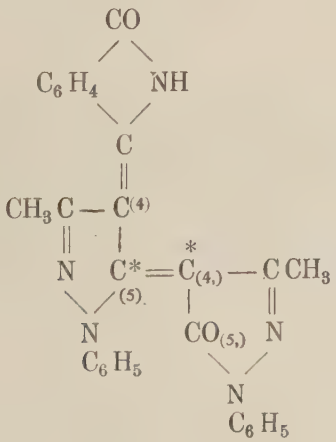
Diese Zahlen führen zu der Formel: $C_{28}H_{21}N_5O_2$, die um die Bestandteile von 1 Mol. H_2O ärmer ist, wie die Formel des Säureamides von S_1.

Berechnet:

C = 73,20 %
H = 4,57 %
N = 15,25 %

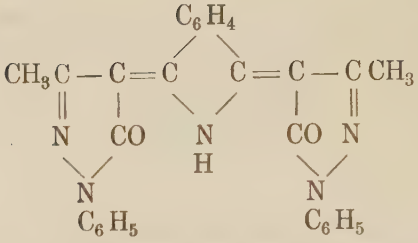
Berücksichtigt man nun die Bildungsweisen und den chromophoren Charakter von B_k, so bleiben dafür allein übrig die Formeln:

I.



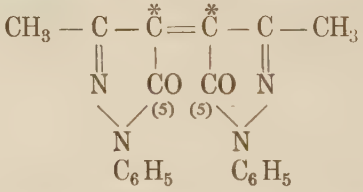
und

II.

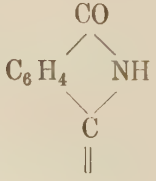


Von diesen beiden Formeln muss I wohl als die wahrscheinlichere angesehen werden, da keine Fälle bekannt sind, dass Phtalsäureanhydrid bezw. Imid mit beiden Carbonylgruppen Kondensationsreaktionen eingehen.

Was Formel I hauptsächlich stützt, sind die in auffallender Weise an das Pyrazolblau erinnernden chromophoren Eigenschaften von B_k. Beide sind in der Farbe fast gleich, beide werden durch reduzierende Mittel in Leukokörper übergeführt. In beiden Fällen werden ferner schon unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs die Leukokörper wieder in die Farbkörper zurückverwandelt. Formel I für B_k erlaubt nun diese Eigenschaft insoferne zum Ausdruck zu bringen, als darin, wie in der Formel des Pyrazolblaus:

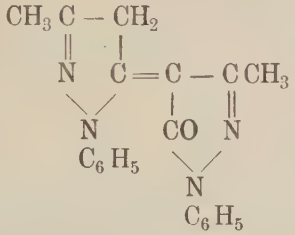


2 doppelt mit einander verbundene C-Atome vorhanden sind, (in der Formel besternt), an die sich in beiden Fällen je 1 C-Atom mit einem zweiwertigen Reste reiht. Dass im Pyrazolblau beide Reste O-Atome sind, während in der Formel für B_k der eine ein O-Atom, der andere der Phtalimidrest:

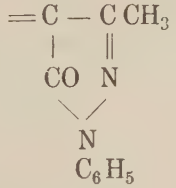


ist, dürfte die Analogie in den chromophoren Eigenschaften wohl kaum beeinträchtigen, ebensowenig der Umstand, dass im Pyrazolblau die C-Atome 5,5, in der Formel von B_k dagegen die C-Atome 4 und 5_1 die zweiwertigen Reste tragen.

Um die Richtigkeit der Formel I für B_k einwandfrei zu beweisen, habe ich alsbald, nachdem ich dieselbe in Erwägung gezogen hatte, versucht, B_k dadurch synthethisch darzustellen, dass ich die zuerst von M o h r [1]) durch Erhitzen von Phenylmethylpyrazolon erhaltene Verbindung von der Konstitution:



mit Phtalimid zu kondensieren versuchte. Dieser Versuch hat nun zwar nicht zum Ziele geführt. Es folgt aber daraus noch nicht, dass die angenommene Formel für B_k unrichtig ist, denn es erscheint durchaus möglich, dass durch den Eintritt des Restes:



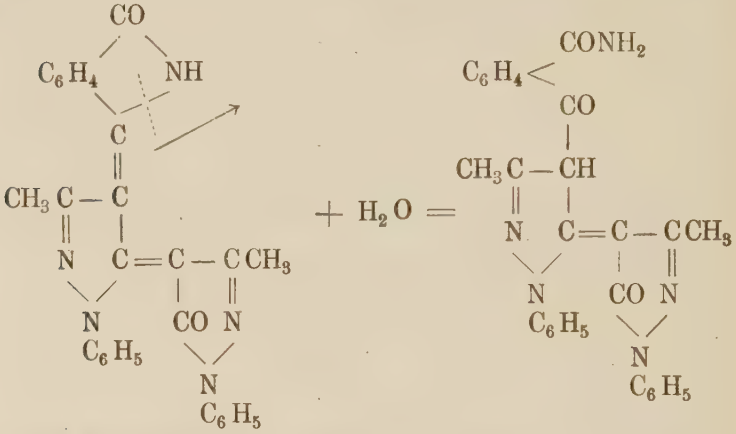
für den Carbonylsauerstoff des Phenylmethylpyrazolons die Reaktionsfähigkeit der beiden Methylenwasserstoffe wesentlich eingeschränkt ist.

Vergegenwärtigen wir uns nun, wie die Bildung der erhaltenen Aufspaltungssäure beim Erhitzen von B_k mit konz. Alkali, unter Zugrundelegung der Formel I vor sich gehen kann!

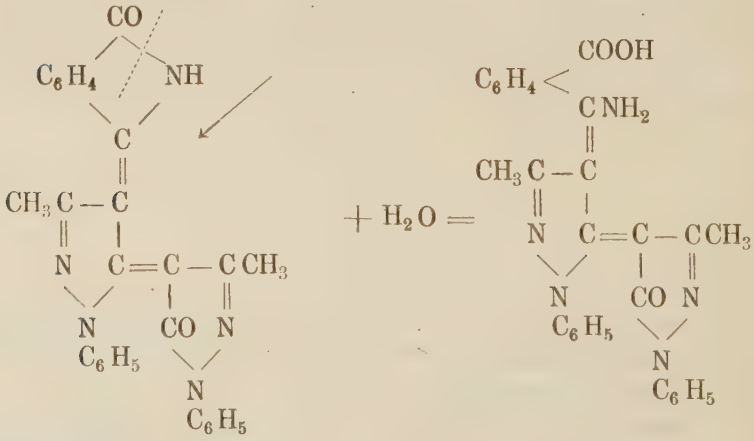
Zunächst muss hierbei jedesfalls die Aufspaltung des Ringes der Phtalimidbindung stattfinden. Dies kann auf

[1]) Mohr, B. 38. 2578; Stollé, B. 38. 3030.

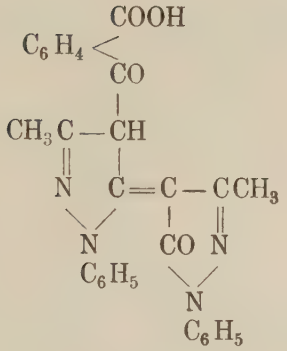
zweierlei Weise vor sich gehen. Entweder entsteht das der Formel I entsprechende Säureamid:



oder es findet Spaltung zwischen der Carbonylgruppe und der Iminogruppe statt und es entsteht eine Aminosäure nach der Formel:



Unter den Bedingungen, unter denen die Aufspaltung tatsächlich sich vollzog, können diese beiden Verbindungen nur Zwischenprodukte sein, denn die Aufspaltung war von NH_3-Entwicklung begleitet und wurde bis zum Aufhören derselben fortgesetzt. Als Endprodukt der Reaktion ist also die Säure von der Konstitution:



zu erwarten.

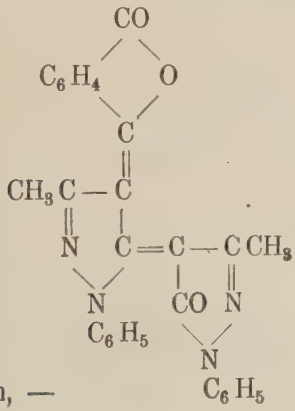
Eine Säure von dieser Zusammensetzung erfordert nun folgende Zahlen:

C = 70,30 %
H = 4,60 %
N = 11,71 %

während die tatsächlich erhaltene Säure im C erheblich abweichende Werte ergab. Gefunden wurde:

C = 72,60 %
H = 5,18 %
N = 11,81 %

Wenn wir jedoch in Betracht ziehen, dass die erhaltene Säure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid einen Körper liefert, dessen Analysenzahlen auf das B_k analog konstituierte Anhydrid:



$= C_{28} H_{20} N_4 O_3$

hinweisen, —

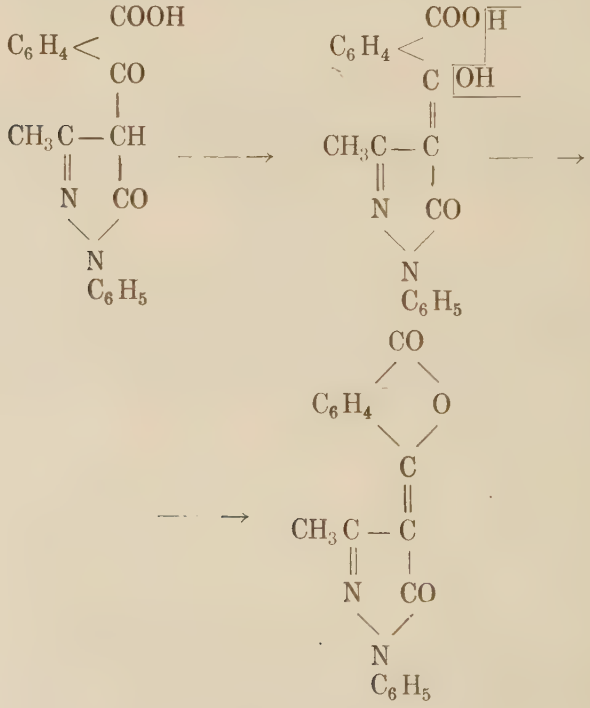
berechnet für $C_{28}H_{20}N_4O_3$:

C = 73,1 %
H = 4,35 %
N = 12,17 %

gefunden:

C = 73,60 %
H = 4,52 % —,
N = 12,25 %

wenn wir ferner in Erwägung ziehen, dass die Bildung des Körpers sich ganz ähnlich vollzieht (auch äusserlich), wie die Bildung von S_{II} aus der Bauer'schen Aufspaltungssäure:

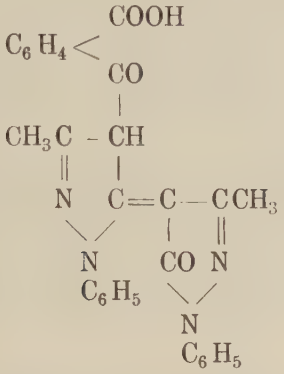


(vgl. später)[1] —

und wenn wir endlich berücksichtigen, dass das Produkt aus der Aufspaltungssäure von B_k in seiner Farbe und

[1] Siehe S. 44.

überhaupt seinem ganzen Aussehen eine auffallende Ähnlichkeit mit B_k hat, so erscheint die Formel:



für die Aufspaltungssäure von B_k trotz der nicht stimmenden C-Zahlen in hohem Grade wahrscheinlich.

Die Abweichung in den Kohlenstoffzahlen ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass die Säure, die wie oben nachgewiesen wurde, aus der benzolischen Lösung mit Benzol kristallisiert, dieses Kristallbenzol im Toluolbade nur teilweise verliert.

Berechnet für $C_{28}H_{22}N_4O_4 + C_6H_6$

C = 73,38 %
H = 5,03 %
N = 10,70 %

Gefunden:

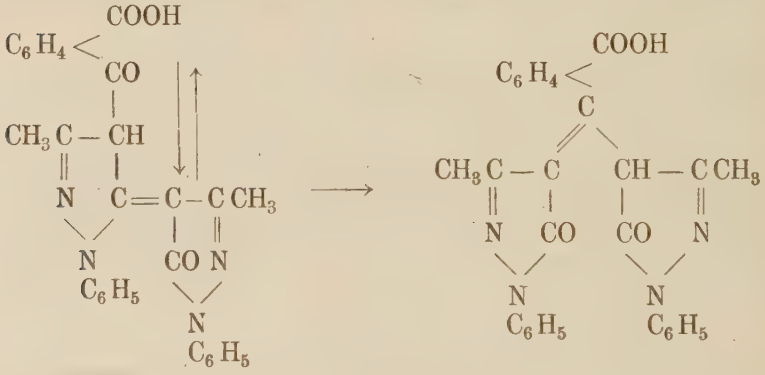
C = 72,60 %
H = 5,18 %
N = 11,81 %

Leider konnte ich wegen Semesterschluss und völligem Aufbrauch des nötigen Materiales die zur Klarstellung dieser Verhältnisse notwendigen Versuche nicht mehr ausführen.

Für die Annahme einer empirischen Zusammensetzung der benzolfreien Säure nach $C_{28}H_{22}N_4O_4$ spricht auch die

relativ leichte und nahezu quantitative[1]) Umwandlung in S_I, das dieselbe empirische Zusammensetzung hat. Hätte die Aufspaltungssäure tatsächlich den höheren C-Gehalt, so müsste bei dieser Umwandlung in nicht unbeträchtlicher Menge ein hochkohlenstoffhaltiger Körper abgespalten werden, während in Wirklichkeit nur Spuren eines fremden Körpers auftreten.

Die Umwandlung der Aufspaltungssäure in S_I ist vorderhand schwer zu deuten. Dem Endresultate nach würde sie sich unter Voraussetzung der Richtigkeit der obigen Säureformel darstellen als ein Platzwechsel von O und einem Phenylmethylpyrazolonrest im Sinne des Schemas:



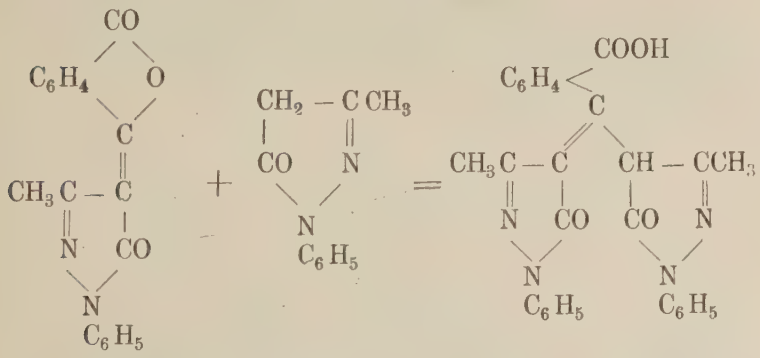
[1]) Die Aufspaltungssäure mit 1 Mol. Benzol gibt theor. zwar etwas weniger S_I, als ich tatsächlich erhielt, doch rührt dies meiner Ansicht nach offenbar daher, dass die Aufspaltungssäure schon beim Trocknen im Toluolbade eine partielle Umwandlung in S_I erfährt.

Darstellung des Imides von S_{II}.

Neuere Versuche zur Darstellung von S_{II}.

Die Darstellung von S_{II} nach Bauer, wobei dasselbe durch Kochen von S_I mit hochsiedenden Lösungsmitteln entsteht,[1]) gibt nur geringe Ausbeuten und ist daher für eine Herstellung in grösserem Massstabe unökonomisch. Ich versuchte daher S_{II} auf vorteilhaftere Weise darzustellen und prüfte zunächst, ob es nicht möglich ist, es direkt aus seinen Komponenten aufzubauen.

Da man wohl annehmen muss, dass die Bildung von S_I über S_{II} erfolgt, wahrscheinlich nach der Gleichung:



so suchte ich den Prozess bei der Bildung von S_{II} dadurch festzuhalten, dass ich molekulare Mengen von Phtalsäureanhydrid und Phenylmethylpyrazolon unter Erhitzen in Chloroformlösung, also bei relativ niederer Temperatur aufeinander einwirken liess.

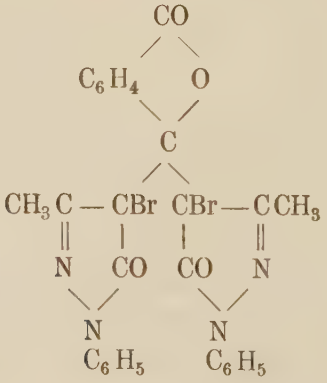
5 g Phenylmethylpyrazolon und 4,25 g Phtalsäureanhydrid wurden in ca. 50 g Chloroform gelöst und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Schon nach

[1]) Bauer, Dissert. S. 35; Müller, Dissert. S. 8.

kurzem Erwärmen trat eine Färbung in Gelb, dann Orange und schliesslich Rot ein, die sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr veränderte. Im ganzen wurde 12 Stunden erhitzt, dann wurde das unveränderte Phenylmethylpyrazolon mit CO_2 ausgefällt, das Filtrat zur Vertreibung des Chloroforms eingedampft und der zähe, rote Rückstand mit verdünntem Alkali behandelt. Hierbei ging alles mit roter Farbe in Lösung, woraus folgt, dass S_{II} nicht vorhanden war. Aus der alkalischen Lösung fiel beim Übersättigen mit HCl ein gelbroter Niederschlag, der aus Alkohol umkristallisiert die typischen roten Kristalle von S_I ergab. F. p. 208°—212°. Ausbeute fast quantitativ.

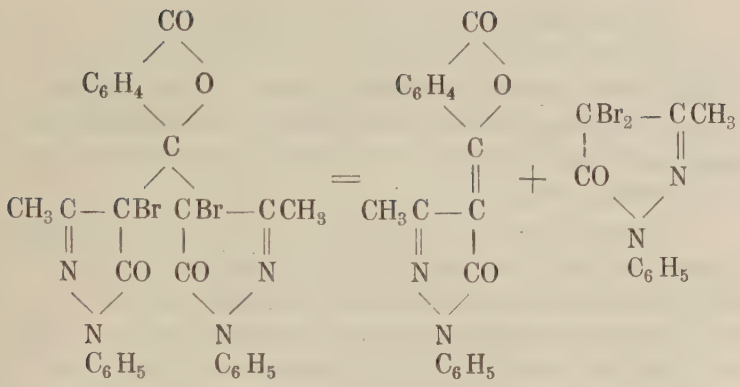
Da sich eine direkte Darstellung von S_{II} nicht hatte bewerkstelligen lassen, prüfte ich nunmehr eine von Bauer aufgefundene Bildungsweise dieses Körpers, bei welcher wiederum **SI** das Ausgangsmaterial ist[1]).

Nach Bauer wird durch Einwirkung einer alkoholischen Bromlösung auf eine ebenfalls alkoholische Lösung von S_I ein Bromprodukt erhalten, welches nach seiner Auffassung die Zusammensetzung:



hat. Durch Kochen desselben mit Alkohol wird unter Abspaltung von Dibromphenylmethylpyrazolon S_{II} gebildet:

[1]) Bauer, Dissert. S. 32.



Für die Darstellung des Bromderivates ist es nach meinen Untersuchungen zweckmässiger, statt einer alkoholischen Lösung eine solche von Brom in Chloroform anzuwenden. Es wird hierdurch einem vorzeitigen Verbrauch von Br vorgebeugt und es genügt, statt der von Bauer angewendeten vier Mol. deren drei zu nehmen.

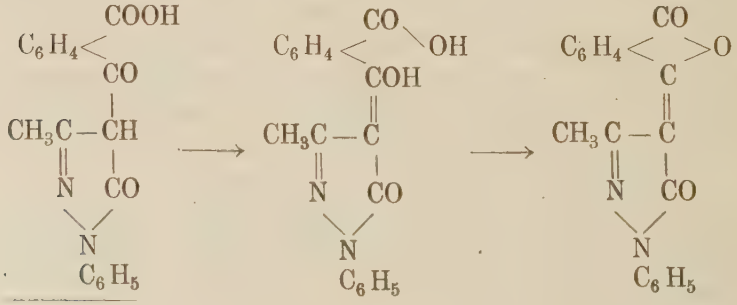
Im einzelnen führte ich die Darstellung wie folgt durch:

Je 10 g S_1 wurden in soviel Alkohol (ca. 900 ccm) gelöst, dass die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur noch klar blieb; dann wurden 10 g Brom mit Chloroform zu 25 ccm gelöst und diese Lösung derjenigen von S_1 auf einmal zugefügt. Die tief orangerote Flüssigkeit wird hierbei hellgelb und beginnt nach etwa 10—15 Minuten einen Niederschlag von gelbstichigen Nädelchen abzuscheiden, deren Menge beim Schütteln rasch zunimmt. Unter dem Mikroskop betrachtet erwies sich der Niederschlag als vollständig einheitlich. Nach etwa zweistündigem Stehen wurde derselbe abgesaugt und bis zur vollständigen Trockne zwischen Filtrierpapier abgepresst. Im Kapillarröhrchen erhitzt, beginnt die Substanz bei etwa 80° rot zu werden, wird mit steigender Temperatur dann dunkelrot und schmilzt, je nachdem rascher oder langsamer erhitzt wird, unter vorheriger Sinterung bei 140°—153° zu einer fast schwarzen Flüssigkeit. Die Ausbeute war sehr gut und betrug im Mittel 90% der Theorie.

Der Körper ist zwar leicht zersetzlich, doch nicht in dem Masse, wie es Bauer beschreibt. In feuchtem Zustande färbt er sich allmählich rötlich, indem S_{II} gebildet wird. Dieselbe Spaltung erleidet er, wenn man eine Suspension in Alkohol, indem er nahezu unlöslich ist, einige Tage stehen lässt.

Ausserordentlich beschleunigt wird diese Spaltung, wenn man mit Alkohol kocht, und es kann so S_{II} auch aus grösseren Mengen des Bromproduktes (verwendet wurden bis zu 45 g) annähernd quantitativ erhalten werden. Wichtig ist, dass man das Kochen rechtzeitig unterbricht, weil sich sonst aus dem abgespaltenen Dibromphenylmethylpyrazolon Pyrazolblau bildet und auch S_{II} eine vorderhand nicht näher studierte Veränderung erleidet. Am besten nimmt man die Umwandlung stufenweise vor, indem man nach kurzem Kochen mit wenig Alkohol gebildetes S_{II} und noch nicht umgewandeltes Bromprodukt absaugt und das Kochen mit Alkohol so oft wiederholt, bis die Masse vollständig in S_{II} umgewandelt ist. Unter dem Mikroskope ist dies leicht festzustellen.

S_{II} und dessen Aufspaltungssäure ist schon von Bauer näher beschrieben worden;[1]) ich möchte nur noch hinzufügen, dass die Aufspaltungssäure von S_{II} mit Essigsäureanhydrid gekocht mit roter Farbe in Lösung geht und dass dann beim Erkalten ein dichter Niederschlag von S_{II} ausfällt. Der hierbei stattfindende Prozess wird ausgedrückt durch das Schema:



[1]) Bauer, Dissert. S. 35—41.

Darstellung des Imides von S_{II}.

Dunlap[1]) fand, dass Carbamid auf die zweibasischen Säureanhydride so einwirkt, dass unter intermediärer Bildung eines Additionsproduktes das betreffende Imid entsteht. Bei Phtalsäureanhydrid und Carbamid ist die Reaktion folgende:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O + NH_2 - CO - NH_2 =$$

$$= C_6H_4 < \begin{matrix} CONHCONH_2 \\ COOH \end{matrix}$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CONHCONH_2 \\ COOH \end{matrix} = C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NH + CO_2 + NH_3$$

Diese Erfahrung machte ich mir für die Darstellung des Imides von S_{II} zu Nutze, da letzteres sich doch vom Phtalsäureanhydrid ableitet.

Die Schmelze führte ich, um ein eventuelles Zersetzen des entstehenden Produktes zu verhindern, bei möglichst niederer Temperatur aus:

22 g S_{II} wurden mit ca. 9 g gepulvertem Carbamid möglichst gut verrieben und in einer tubulierten Retorte im Ölbade erhitzt. Bereits bei 140° fing das Gemisch an den Wänden zu schmelzen an, wurde aber nicht ganz flüssig, sondern nur breiförmig. Wird die Temperatur bis 145° gesteigert, so nimmt die Masse eine ganz dunkelrote Farbe an und ist in ihrer ganzen Menge gleichmässig erweicht. Die Erhitzung wurde ca. 3—4 Stunden fortgesetzt, wobei die Temperatur nicht über 145° stieg. Dabei fand lebhafte NH_3-Entwicklung und Sublimation von Carbamid statt und die Schmelze wurde allmählich zäh. Die erkaltete spröde Masse hat eine braunrote Farbe. Sie wurde zerkleinert und zur Entfernung des Harnstoffs mit Wasser wiederholt ausgekocht, bis das Filtrat nichts mehr

[1]) Dunlap: Am. Chem. J. 18. 332, C. 96. I. 1166; Chem. Zentr. B. 1897 IX. 2.

enthielt. Es bleibt dann eine dunkelrote Substanz von stark wechselndem F. p. zurück. (Gefunden 192°–211°.) Aus den Filtraten hatte sich neben Carbamid ein orangegelber Körper vom F. p. 226°—228° abgesetzt, der bisher nicht näher untersucht wurde.

Der in Wasser unlösliche Rückstand erwies sich als ein Gemisch zweier durchaus verschiedener Substanzen, deren Trennung durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol ermöglicht wurde. Wird das Gemisch mit Alkohol ausgekocht, so geht hauptsächlich eine gelbe Säure in Lösung, welche nochmals aus Alkohol kristallisiert schöne moosartig verwachsene Nädelchen bildet, die bei ca. 246° schmelzen. Bei weitem schwerer löslich in siedendem Alkohol ist der zweite Körper, der in Folge dessen beim Auskochen grösstenteils zurückbleibt und den Hauptteil des Gemisches bildet. Mit sehr viel kochendem Alkohol geht er ebenfalls in Lösung und kristallisiert dann beim Erkalten in sternförmig angeordneten Nadeln und Drusen aus lanzenförmigen Kristallen, manchmal auch in alleinstehenden grossen Nadeln. Alle diese Formen schmelzen übereinstimmend bei 220°—221°.

Da die Trennung des roten und gelben Körpers durch fraktioniertes Auskochen mit Alkohol immerhin ein langwieriger Prozess ist, so suchte ich nach einer die Trennung leichter ermöglichenden Methode und fand eine solche in der Anwendung von Pyridin. Dieses löst in der Hitze beide Körper leicht, scheidet aber beim Erkalten nur den roten Körper ab, der hierbei in grossen, braunroten, lanzenförmigen Kristallen, von vollkommen einheitlichem Aussehen sich abscheidet. Der in der Mutterlauge verbliebene nicht mehr erhebliche Teil kann durch Alkohol gefällt werden.

Die Kristalle sind nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pyridin und Auskochen mit Alkohol als gänzlich rein zu betrachten und zeigen bis zur Konstanz getrocknet den F. p. 221°.

Die unter dem Mikroskope eingehend untersuchte, absolut einheitliche Substanz unterwarf ich der Analyse mit folgendem Resultate:

1. 0,1711 g Substanz ergaben mit CuO verbrannt 0,4473 g CO_2 und 0,0722 g H_2O.

2. 0,1720 g Subst. gaben 0,4505 g CO_2 u. 0,0701 g H_2O.

3. 0,1424 g Subst. gaben 0,3710 g CO_2 u. 0,06 g H_2O.

4. 0,1914 g Subst. gaben 0,500 g CO_2 u. 0,0806 g H_2O.

5. 0,1502 g Substanz gaben bei 20,5° C Temperatur und 713 mm Barometerstand 20 ccm feuchten Stickstoff.

6. 0,1178 g Substanz gaben bei 21,5° C Temperatur und 715 mm Barometerstand 15,7 ccm feuchten Stickstoff.

No.	C %	H %	N %	Bemerkungen
1.	71,29	4,69	—	Mit CuO verbrannt
2.	71,38	4,53	—	„
3.	71,07	4,68	—	„
4.	71,24	4,67	—	„
5.	—	—	14,15	„
6	—	—	14,14	„

Gefunden im Mittel:

C = 71,25 %
H = 4,64 %
N = 14,15 %

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass der erhaltene Körper das gesuchte Imid von S_{II} darstellt.

Berechnet für $C_{18}H_{13}N_3O_2$

C = 71,28 %
H = 4,29 %
N = 13,86 %

Zur grösseren Sicherheit führte ich auch noch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode[1]) mit Chloroform als Lösungsmittel aus.

Bezeichnet man mit G das Grammgewicht der Substanz, mit E die Siedepunktserhöhung, mit K die Konstante des Lösungsmittels, mit N das Gewicht desselben, so wird das Molekulargewicht berechnet nach der Formel:

$$M = 100 . \frac{K . G}{N . E}$$

K ist für Chloroform = 36,6.

1. 0,5093 g Substanz gaben in 52,341 g Chloroform $2^3/_{10}$ Teilstriche = 0,115° C Siedepunktserhöhung.

2. 0,4632 g Substanz gaben in 48,504 g Chloroform $2^2/_{10}$ Teilstriche = 0,11° C Siedepunktserhöhung.

Gefunden:

1. $$M = 100 . \frac{36,6 . 0,5093}{52,341 . 0,115} = 308,7$$

2. $$M = 100 . \frac{36,6 . 0,4632}{48,504 . 0,11} = 317,7$$

Berechnet für $C_{18} H_{13} N_3 O_2$

$M = 303$

Wie schon erwähnt, ist das Imid in Alkohol auch in der Siedehitze schwer löslich, in Pyridin in der Hitze leicht, in der Kälte schwerer. Ungefähr ebenso schwer wie in Alkohol löst es sich auch in Aceton, leichter in Essigäther und Eisessig namentlich beim Erwärmen. Sehr gut löst es sich ferner in Chloroform. Versetzt man eine solche Lösung mit Alkohol, so fallen in einigen Minuten sternförmig gruppierte Nadeln aus. Aus fast allen Lösungsmitteln, namentlich aber aus Alkohol, erhält man das Imid in prachtvoll dunkelroten, schimmernden Kristallen; die aus Pyridin besitzen dagegen einen mehr bräunlichen Ton.

[1]) B. 31. 458; Ztschr. f. anorg. Chem. 17. 422.

Das Imid ist seiner Muttersubstanz in seinem ganzen Habitus sehr ähnlich. Unter dem Mikroskope betrachtet sind die Kristalle des Imids jedoch bedeutend stärker und etwas dunkler.

Alkoholisches Alkali löst es mit rotbrauner Farbe, nach einigem Stehen oder besser beim Erhitzen nimmt die Lösung durch Missfarben hindurch eine blaue Färbung an und wird schliesslich hellgrünlichgelb. Etwas langsamer tritt dies auch bei Anwendung von konzentriertem ca. 20 % wässerigem Alkali ein. Aus den entfärbten alkalischen Lösungen fällt HCl einen gelblich-weissen Niederschlag, der die Eigenschaften einer Säure besitzt. Konz. HCl greift das Imid auch in der Hitze nicht an. Konz. H_2SO_4 löst es schon kalt, besser beim Erwärmen mit gelbroter Farbe, durch Wasserzusatz wird das Imid unverändert wieder ausgefällt.

Aufspaltung des Imides durch Alkalien.

Wie eben erwähnt, wird das Imid beim Kochen mit 20 % Alkali in eine Säure umgewandelt.

Im einzelnen führte ich diese Reaktion folgendermassen durch:

5 g analysenreines Imid wurde mit überschüssiger ca. 20 % Natronlauge zum Kochen erhitzt. Binnen weniger Minuten war eine schöne dunkelblaue Lösung entstanden, die durch weiteres Kochen nahezu farblos wurde (hellgelblichgrün). Nach einiger Zeit beobachtete ich lebhafte NH_3-Entwicklung, nach deren Beendigung HCl aus der Lösung einen gelblichweissen Niederschlag fällte. Derselbe erwies sich dadurch, dass er schon mit Na_2CO_3 in Lösung gebracht werden konnte, als eine Säure.

Das Rohprodukt wurde zur weiteren Reinigung am Rückflusskühler mit Aceton unter Zugabe von etwas Tierkohle gekocht und das überschüssige Aceton bis zur beginnenden Trübung abdestilliert, worauf die Säure in

gelblichweissen, schönen, tafel- und prismenförmigen Kristallen sich abschied, die bei 157° — 158° unter Rotfärbung schmelzen.

Diese und verschiedene andere Eigenschaften wiesen darauf hin, dass in der Säure die Bauer'sche Aufspaltungssäure von S_{II} vorliegt. Zum Vergleiche stellte ich nach den Angaben Bauers [1]) eine kleine Menge seiner Säure dar. Dieselbe schmolz, gemeinschaftlich mit der Säure aus dem Imid erhitzt, bei 158° und stimmte auch sonst mit dieser überein.

1. 0,1877 g Subst. gaben mit Cu O verbrannt 0,4604 g CO_2 und 0,0765 g H_2O.

2. 0,2032 g Subst. gaben mit Cu O verbrannt 0,4979 g CO_2 und 0,0823 g H_2O.

3. 0,1731 g Substanz gaben bei 721 mm Barometerstand und 24° C Temperatur 14,5 ccm feuchten Stickstoff.

4. 0,1782 g Substanz gaben bei 722 mm Barometerstand und 24° C Temperatur 15 ccm feuchten Stickstoff.

Übersicht der Ergebnisse.

No.	C %	H %	N %	Bemerkungen
1.	66,91	4,56	—	Mit Cu O verbrannt
2.	66,83	4,53	—	„
3.	—	—	8,85	„
4.	—	—	8,91	„

Gefunden im Mittel:

C = 66,87 %
H = 4,54 %
N = 8,88 %

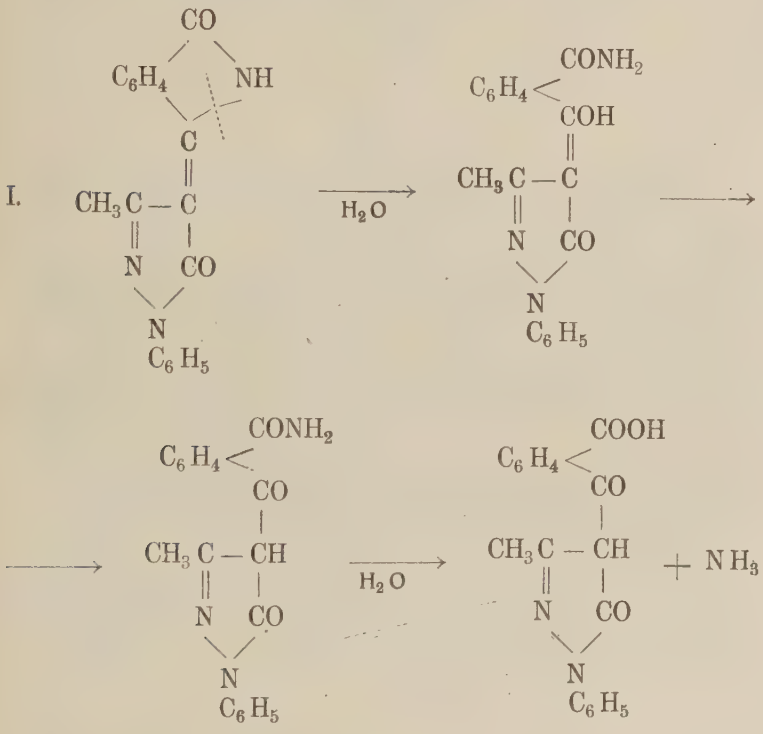
Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_4$

C = 67,08 %
H = 4,34 %
N = 8,69 %

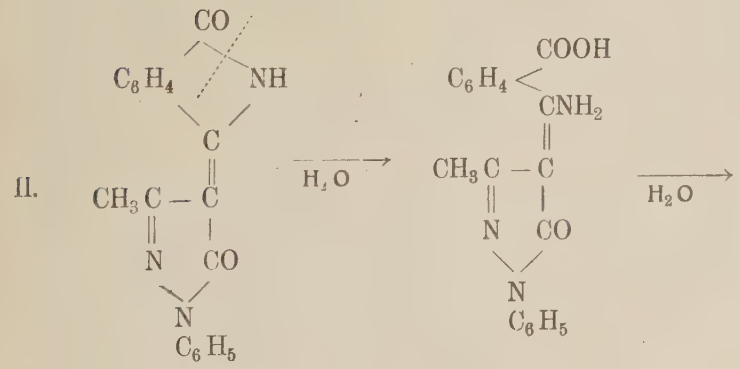
[1]) Bauer, Dissert. S. 39.

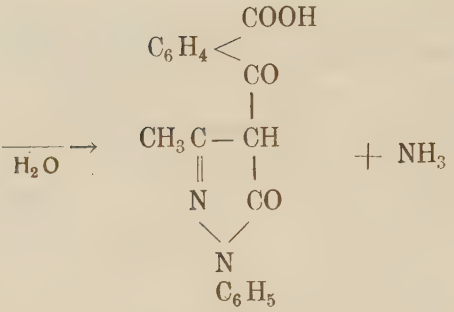
Die Entstehung der Bauer'schen Säure aus dem Imid setzt als Zwischenprodukt die Bildung entweder eines Säureamids oder einer Aminosäure voraus, wie dies die folgenden Schemata erkennen lassen:

I.



II.

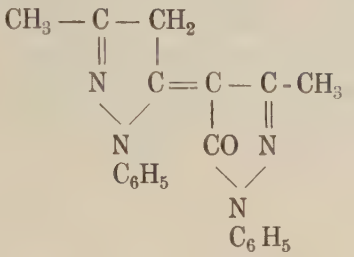




In Übereinstimmung hiemit beobachtete ich, dass, wenn man das Kochen mit Alkali unterbricht, sobald die anfänglich blaue Lösung eben entfärbt ist, Salzsäure nicht die Bauersche Aufspaltungssäure, sondern ein anderes, sauren Charakter besitzendes Produkt abscheidet. Dasselbe stellt einen gelblichweissen Niederschlag dar, der sich in überschüssiger HCl löslich erweist und durch Natriumacetat daraus in feinen Nädelchen abgeschieden wird. Die Substanz schmilzt roh bei 251° unter Rotwerden und Aufsteigen der Schmelzflüssigkeit. Unter den gleichen Erscheinungen und bei derselben Temperatur schmolz ein aus Alkohol umkristallisiertes Produkt.

In der beschriebenen Substanz liegt wahrscheinlich eines der angenommenen Zwischenprodukte vor. Die nähere Untersuchung steht noch aus.

Darstellung der Verbindung:



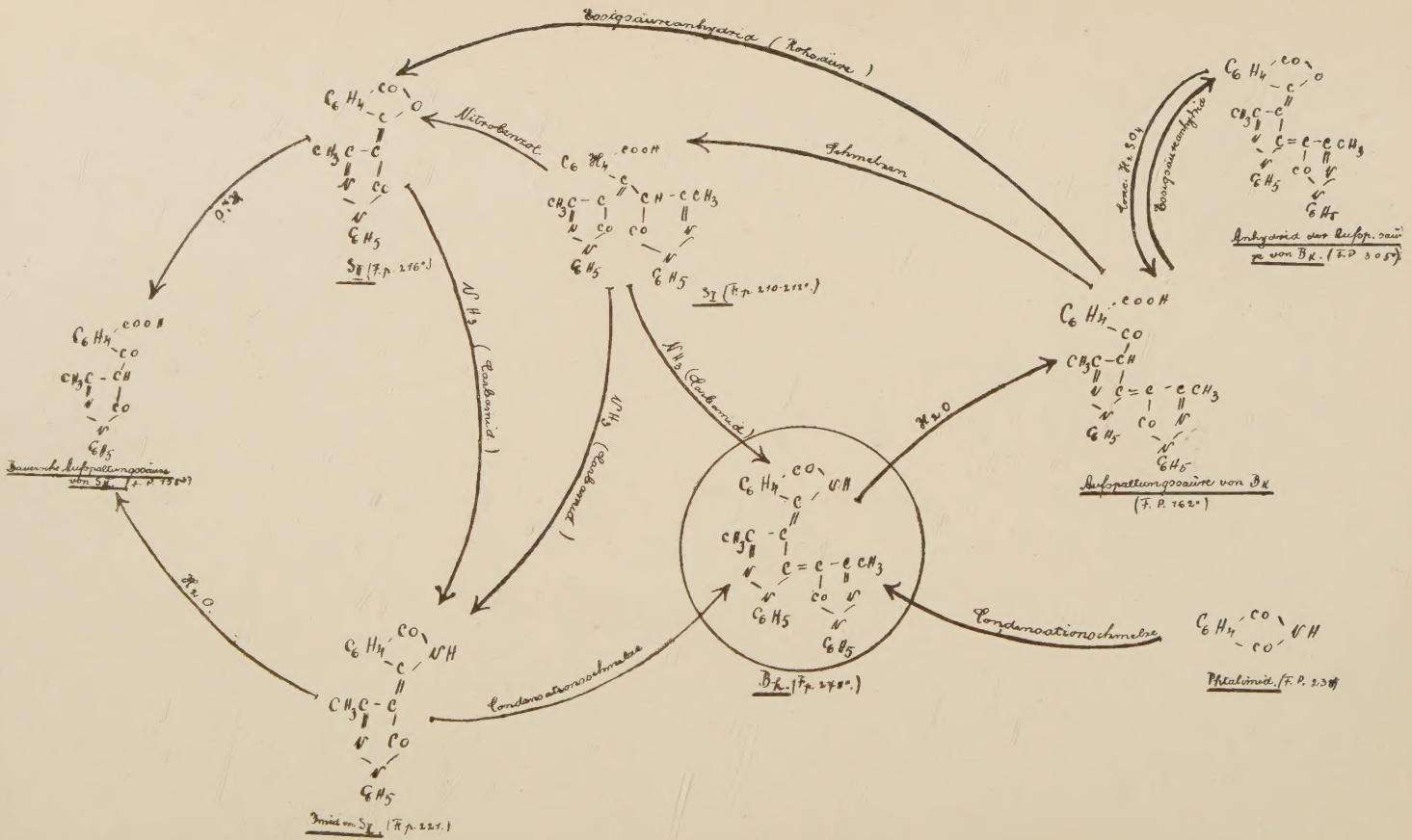
Wie oben erwähnt wurde, habe ich ausgehend von diesem zuerst von Mohr[1]) beschriebenen Körper versucht B_k synthetisch zu erhalten. (vergl. S. 35.) Da seine Darstellung nach den Literaturangaben nur schwierig gelingt, ergänzte ich dieselben im folgenden auf Grund meiner eigenen Erfahrungen:

107 g Phenylmethylpyrazolon werden im Luftbad, bei Atmosphärendruck unter Durchleiten eines gut getrockneten Luftstromes, am absteigenden Kühler 4 Stunden auf 246° bis 252° erhitzt. (Thermometer in der Schmelze.) Die Temperatur des Luftbades kann vernachlässigt werden. Der Luftstrom wurde durch einen Gasometer geliefert.

Während der ganzen Zeit des Erhitzens geht wenig eines gelbbraunen Öles über; im Kolben bleibt eine schwerflüssige, dunkelbraune Masse zurück, die beim Ausgiessen übelriechende, zum Husten reizende Dämpfe ausstösst und glasig erstarrt. Das im Mörser zerkleinerte spröde Produkt wird in einem Fraktionskolben mit niederem Ansatzrohr unter Anwendung eines Luftbades einer Vakuumdestillation unterworfen. (Druck 25 mm). Wichtig ist, dass die Dampftemperatur nicht über 200° steigt, da oberhalb dieser Temperatur der Körper unter Schwarzwerden sich zersetzt. Die Temperatur des Luftbades betrug etwa 300°. Es destilliert langsam ein gelbbraunes, dickes Öl

[1]) Mohr: B. 38. 2578; Stollé: 38. 3030.

über. (Dauer der Destillation bei der angegebenen Menge ca. 4 Stunden.) Der Rückstand ist eine flaschengrüne bis braune, flüssige Masse, die beim Erkalten glasig erstarrt und äusserst spröde ist. Wird der gut zerriebene Körper mit Alkohol gekocht, so hinterbleibt ein gelblichweisses Produkt vom F. p. 256°, das alle von Mohr angegebenen Eigenschaften besitzt. Die Ausbeute war eine gute. Sie betrug statt 21,9 g nach Mohr, ca. 25 g.


Essigsäureanhydrid (Rohsäure)
Nitrobenzol
Schmelzen
Conc. H2SO4
Essigsäureanhydrid
Anhydrid der Aufsp. säure von BK. (F.P. 305°)
SII (F.p. 216°)
SI (F.p. 210-212°)
NH3 (Carbamid)
NH3 (Carbamid)
NH3 (Carbamid)
H2O
Aufspaltungssäure von BK (F.P. 162°)
Bauerische Aufspaltungssäure von SK (F.P. 158°)
H2O.
Condensationsschmelze
Condensationsschmelze
BK. (F.p. 278°)
Phtalimid. (F.P. 238°)
Imid von SK (F.p. 221.)